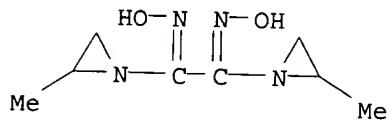
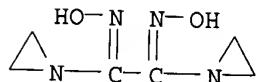


RN 82552-70-3 CAPLUS  
CN Aziridine, 1,1'-(1,2-bis(hydroxyimino)-1,2-ethanediyl)bis[2-methyl- (9CI)  
(CA INDEX NAME)



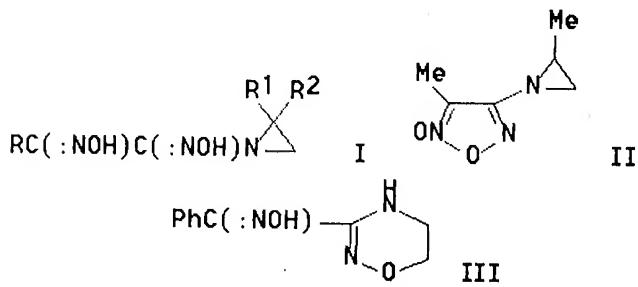
IT 82552-65-6P  
RL: SPN (Synthetic preparation); PREP (Preparation)  
(prepn. of)  
RN 82552-65-6 CAPLUS  
CN Aziridine, 1,1'-(1,2-bis(hydroxyimino)-1,2-ethanediyl)bis- (9CI) (CA  
INDEX NAME)



L4 ANSWER 10 OF 17 CAPLUS COPYRIGHT 2003 ACS  
 ACCESSION NUMBER: 1982:472197 CAPLUS Full-text  
 DOCUMENT NUMBER: 97:72197  
 TITLE: Synthesis and study of aziridino dioximes  
 AUTHOR(S): Eremeev, A. N.; Piskunova, I. P.; Andrianov, U. G.;  
 Liepins, E.  
 CORPORATE SOURCE: Inst. Org. Sint., Riga, 226006, USSR  
 SOURCE: Khimiya Geterotsiklichesikh Soedinenii (1982), (4),  
 488-94  
 DOCUMENT TYPE: CODEN: KGSSAI; ISSN: 0453-8234  
 LANGUAGE: Journal  
 Russian  
 OTHER SOURCE(S): CASREACT 97: '2197  
 GI

NO 7110

454691



Andrea D. Small, Esq.  
 Patent Examiner  
 Art Unit 1626  
 Technology Center 1600  
 TEL: (703) 305-0811  
 FAX: (703) 746-4984

1910106

Wrong # input

re-order 7111 CAS

## synthesis and study of

ХИМИЯ ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ, 1982, № 4, с. 488-494

## aziridinoximes

УДК 547.442.2'717'793.2.07

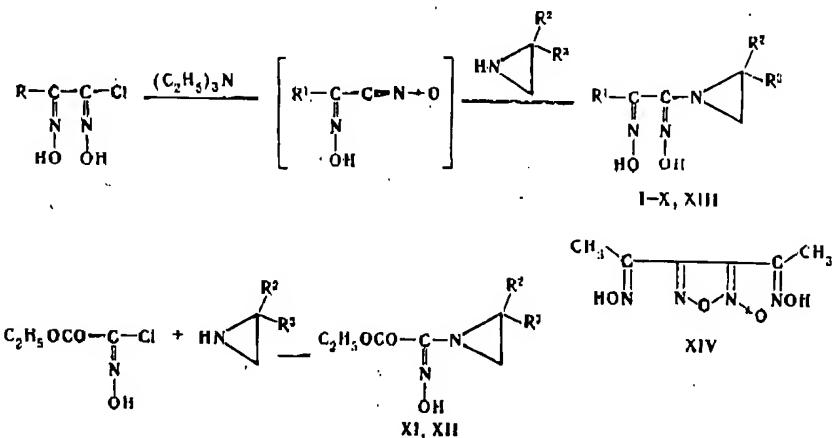
А. В. Еремеев, И. П. Пискунова, В. Г. Андрианов, Э. Э. Лиепиньш

## СИНТЕЗ И ИССЛЕДОВАНИЕ АЗИРИДИНОДИОКСИМОВ

Исследованы реакции хлорглиоксимов с замещенными азиридинами. В случае донорных заместителей в азиридине реакция проходит с образованием анти-азиридинодиоксимов, при наличии электроноакцепторных заместителей наблюдается также и образование фуроксаноглиоксимов. При окислении азиридинодиоксимов получены азиридинофуроксаны. Барьер инверсии атома азота в азиридинофуроксанах составляет 12,0 ккал/моль. Исследована реакция расширения азиридинового цикла азиридинодиоксимов, ведущая к образованию 1,2,4-оксадиазинов.

В соответствии с литературными данными реакция галогенглиоксимов с аминами приводит к продуктам реакции замещения — аминоглиоксимам, а также к нитрилоксидам, превращающимся в гетероциклические системы [1, 2]. В случае аммиака образующиеся аминоглиоксими имеют анти-конфигурацию, в то время как амины в реакции с галогенглиоксимами дают амфи-аминоглиоксими.

С целью изучения конфигурации азиридиноглиоксимов и их дальнейших превращений нами изучено взаимодействие хлорглиоксимов и хлорангидрида этоксикарбонилформгидроксимиевой кислоты с азиридинами. Установлено, что в зависимости от характера заместителей азиридинового цикла реакция идет в различных направлениях.



$R = Cl, H, CH_3, C_6H_5, COOC_2H_5$ ;  $R' = H, CH_3, C_6H_5, COOC_2H_5$ ; I  $R^1 = R^2 = R^3 = H$ ; II  $R^1 = CH_3, R^2 = R^3 = H$ ; III  $R^1 = C_6H_5, R^2 = R^3 = H$ ; IV  $R^1 =$  азиридино,  $R^2 = R^3 = H$ ; V  $R^1 = R^2 = H, R^3 = CONH_2$ ; VI  $R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = CONH_2$ ; VII  $R^1 = C_6H_5, R^2 = H, R^3 = CONH_2$ ; VIII  $R^1 = R^3 = CH_3, R^2 = H$ ; IX  $R^1 = 2$ -метилазиридино,  $R^2 = H, R^3 = CH_3$ ; X  $R^1 = C_6H_5, R^2 = R^3 = CH_3$ ; XI  $R^1 = COOC_2H_5, R^2 = CONH_2, R^3 = H$ ; XII  $R^1 = COOC_2H_5, R^2 = R^3 = H$ ; XIII  $R^1 = CH_3, R^2 = H, R^3 = CONH_2$

С 2-алкилзамещенными и незамещенными азиридинами образуются азиридинодиоксими I—X, XIII (табл. 1, 2), в то время как с азиридинами, содержащими электроноакцепторные группы, в которых атом азота имеет пониженную нуклеофильность, наблюдалась конкурентная реакция димеризации промежуточного нитрилоксида в диоксим 3,4-диацетилфуроксана (XIV). В частности в реакции метилхлорглиоксима с изопропиловым эфиром и амидом 2-азиридинкарбоновой кислоты образуются

488

④ Еремеев, А.Н.

④ Inst. Org. Sint.

④ Пискунова, И.П.

④ Riga

④ Андрианов, В.Г.

④ SU

④ Лиепиньш, Е.

④ 226 006

азиридинодиоксими наряду с диоксимом XIV в соотношении 2:1. При реакции дихлорглиоксими с этими же азиридинами азиридинодиоксими вообще не образовывались, а были выделены исходные азиридины и продукты полимеризации нитрилоксидов. В случае реакцииmonoхлорглиоксими с 2-замещенным и незамещенным азиридинами наблюдалось образование только азиридиноглиоксимов XI, XII (табл. 1, 2).

ЭПИНЬШ

НОВ

ами. разо- с за- При р ин- Ис- имов,

нглиокси- аминогли- цикличе- лиоксими галоген- дальней- юв и хлор- азидами. азидино-

R<sup>2</sup>

Таблица 1

## Спектральные характеристики соединений I—XIII

Соединение	Спектр ПМР, δ, м. д.		ИК спектр, ν, см <sup>-1</sup>				
	азиридин	—OH	C=N	СН (азиридин)	С—O	азиридин	NH <sub>2</sub>
I	2,12	10,85; 11,47	1630	3020	—	1230	—
II	2,09	10,89; 11,62	1620	3070	—	1230	—
III	2,18	10,65; 11,36	1625	3060	—	1230	—
IV	2,09	10,46; —	1630	3070	—	1230	—
V	2,08	10,73; 11,35	1630	3070	1680	1230	3210
VI	2,32 (CH <sub>2</sub> ) 2,77 (CH)	10,55; 11,17	1630	3060	1680	1230	3180
VII	2,19 (CH <sub>2</sub> ) 2,63 (CH)	9,50; 10,04	1640	3030	1680	1230	3280
VIII	2,18 (CH <sub>2</sub> ) 1,94 (CH <sub>2</sub> )	10,49; 11,22	1630	3050	—	1230	—
IX	1,85 (CH <sub>2</sub> ) 2,16 (CH)	10,22; —	1629	3080	—	1230	—
X	2,24	9,22; 9,30	1610	3080	—	1230	—
XI	2,27 (CH <sub>2</sub> ) 2,87 (CH)	11,16; —	1630	3060	1730	1230	3210
XII	2,11	11,18; —	1630	3060	1730	1230	—
XIII	2,12	11,33; 10,71	1600	3050	1730	1230	—

Таблица 2

## Характеристики соединений I—XXIII

Соединение	Т. пл., °C	Найдено, %			Брутто-формула	Вычислено, %			Выход, %
		C	H	N		C	H	N	
I	45	37,1	5,4	30,3	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	37,2	5,4	30,5	40
II	152—154	43,8	6,7	30,1	C <sub>5</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	43,7	6,7	30,0	59
III	151—153	57,3	5,4	19,4	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	57,5	5,3	19,5	45
IV	166	41,2	6,0	31,7	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	41,3	5,9	31,9	47
V	139—140	34,6	4,7	30,4	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	34,8	4,6	30,5	53
VI	172	29,2	4,2	25,6	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	29,0	4,2	25,4	59
VII	147	52,3	4,7	21,9	C <sub>11</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	52,2	4,8	22,0	53
VIII	137—138	46,5	7,0	26,6	C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	46,8	7,1	26,7	74
IX	154—156	48,1	7,0	28,2	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	48,2	7,0	28,2	68
X	—	61,6	6,2	18,3	C <sub>12</sub> H <sub>16</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	61,8	6,4	18,0	69
XI	170—173	41,5	5,3	20,6	C <sub>7</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	41,7	5,3	20,5	55
XII	94—96	45,8	6,1	17,6	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,5	6,3	17,7	54
XIII	158—159	48,3	6,5	18,2	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	48,1	6,5	18,3	52
XIV	144—145	36,0	4,0	28,0	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	36,1	4,0	27,9	30
XVA	72—73	59,0	4,4	20,4	C <sub>10</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	59,0	4,4	20,4	44
XVB	76—77	—	—	—	—	—	—	—	—
XVI	91—93	42,3	4,8	33,3	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	42,4	4,7	33,2	46
XVII	—	46,1	5,8	25,8	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	46,3	5,8	26,9	58
XVIII	56—58	48,5	6,1	28,6	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	48,9	6,1	28,7	50
XIX	98—99	62,4	5,6	18,3	C <sub>13</sub> H <sub>14</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	62,3	5,6	18,1	51
XX	—	42,3	4,9	29,6	C <sub>5</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	42,6	5,0	29,7	42
XXI	109—110	58,1	5,3	20,2	C <sub>10</sub> H <sub>11</sub> N <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	58,5	5,4	20,5	78
XXII	97—99	45,8	6,1	17,5	C <sub>6</sub> H <sub>10</sub> N <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	45,6	6,3	17,7	80
XXIII, Б	205—206 209—210	48,6	6,9	28,4	C <sub>8</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	48,4	7,7	28,2	80

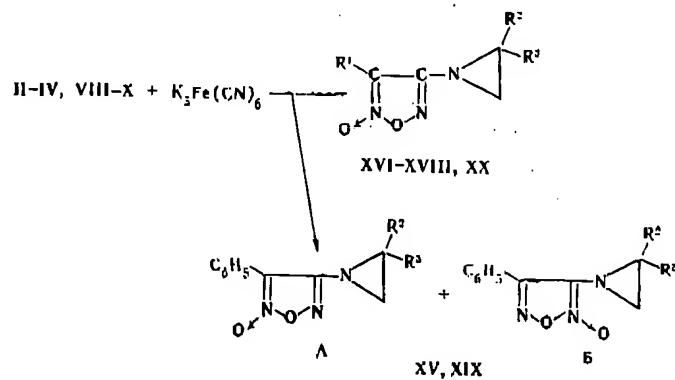
Сер. Синт.

Таблица 3  
Спектральные характеристики азиридинофуроксанов XV—XX

Соединение	ИК спектр, $\nu, \text{см}^{-1}$			Спектр ПМР, $\delta, \text{м.д.}$			
	азиридин	фуроксан	азиридин (6)	азиридин	$\text{CH}_3$ в азиридине	$\text{CH}_3$	Ph
XVA, E	3060	1600	1230	2,41	—	—	7,47—8,18
XVI	3100	1620	1230	2,63	—	—	—
XVII	3080	1620	1230	2,21 (CH <sub>2</sub> ) 2,52 (CH)	1,38	2,16	—
XVIII	3100	1600	1230	2,18 (CH <sub>2</sub> ) 2,56 (CH)	1,39	—	—
XIX	3080	1600	1230	2,44	1,14	—	7,46—8,13
XX	3020	1630	1230	2,43	—	2,14	—

Нами установлено, что азиридинодиоксимы сохраняют *анти*-конфигурацию исходных глиоксилов (при обработке азиридинодиоксилов I—X, XIII азотнокислым никелем наблюдалось образование комплексов красного цвета).

При изучении дальнейших превращений, обусловленных наличием оксиминых групп и азиридинового цикла, нами исследовались превращения азиридинодиоксилов под действием окислителя феррицианида калия в водном растворе аммиака или щелочи при комнатной температуре. В качестве конечных продуктов были выделены соответствующие азиридинофуроксаны XV—XIX (табл. 1, 3). ИК спектры соединений XV—XIX имеют характерные полосы в области 1630, 900  $\text{см}^{-1}$  (фуроксан) и 1230, 3020—3100  $\text{см}^{-1}$  (азиридин). В спектрах ПМР азиридинофуроксанов наблюдается сигнал протонов азиридинового кольца в области  $\delta$  2,18—2,67 м.д. В слабых полях отсутствуют сигналы протонов группы OH (табл. 2, 4).



XV  $R^2=R^3=H$ ; XVI  $R^1=$ азиридино,  $R^2=R^3=H$ ; XVII  $R^1=R^2=CH_3$ ,  $R^3=H$ ; XVIII  $R^1=2\text{-метилазиридино}$ ,  $R^2=CH_3$ ,  $R^3=H$ ; XIX  $R^2=R^3=CH_3$ ; XX  $R^1=CH_3$ ,  $R^2=R^3=H$

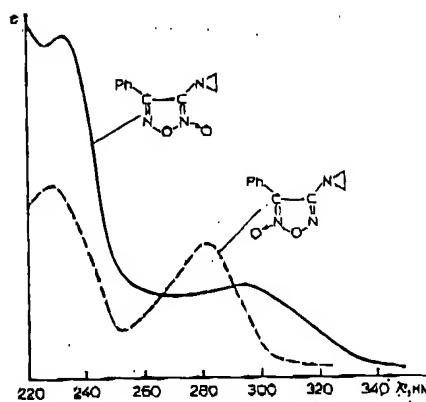
Окисление *анти*-1-фенил-2-азиридинодиоксилов приводит к образованию смеси двух изомеров фуроксанов А и Б в соотношении 3:1. Изомер Б, являясь термодинамически неустойчивым, при кипячении в толуоле количественно изомеризуется в изомер А. С целью установления строения полученных изомеров и установления влияния конфигурации исходного азиридинодиоксилла на стереоспецифичность протекания реакции окисления нами было изучено окисление *амфи*-1-фенил-2-азиридинодиоксилла [3] феррицианидом калия. Согласно работе [3], при окислении этого изомера ожидалось образование изомера XVБ, однако, как следует из

бл 3

Таблица 4  
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  изомеров  
азиридинофуроксанов

Ph	Соединение	$\delta_{\text{C}}$			
		фуроксан			азиридин
		C-Ph	C-N	C-CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub>
7,47—8,18	XVA	111,3	162,9	—	28,9
—	XVB	152,7	122,9	—	29,7
—	XX	—	162,6	108,4	29,6

7,46—8,13

конфигу-  
ров I—X,  
сов крас-ицием ок-  
ращения  
калия в  
ре. В ка-  
ридино-  
XV—XIX  
) и 1230,  
анов наб-  
д 2,18—  
упп ОН $=\text{H}$ ; XVIII  
 $\text{R}^2=\text{H}$ образова-  
л. Изомер  
3 толуоле  
ия строе-  
ни исход-  
реакции  
цинодиок-  
ния этого  
следует из

УФ спектры 3-фенил-4-азиридинофуроксана (XVA) и 4-фенил-3-азиридинофуроксана (XVB).

результатов наших исследований, образуется смесь изомеров XVA и XVB, как и при окислении анти-азиридинодиоксима III. Следовательно, образование изомеров фуроксана в данном случае не зависит от конфигурации окисляемого азиридинодиоксима. Наличие смеси изомеров можно объяснить, вероятно, достаточно близкими скоростями реакции образования азиридинофуроксанов XVA и XVB.

С помощью препаративной ТСХ смесь изомеров XVA и XVB была разделена на индивидуальные изомеры. В электронном спектре более устойчивого изомера (рисунок) наблюдается максимум поглощения в области 282 нм. Сравнение с УФ спектрами изомеров аминофенилфуроксанов [3] позволило предположить, что этому изомеру соответствует структура XVA. Изомер XVB имеет более длинноволновое поглощение  $\lambda_{\text{max}}$  295 нм.

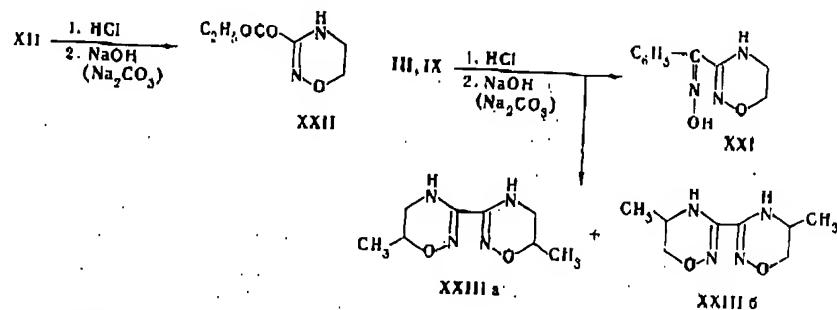
Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$  фуроксанов XVA, XVB подтверждают истинность конфигурации данных изомеров. Известно, что [4—6] сигнал атома углерода в фуроксанах, связанный с N-окисной группой, смещен в сильное поле по отношению к сигналу второго атома углерода фуроксанового кольца на 40 м. д. При сравнении химических сдвигов атомов углерода связанных с одинаковыми заместителями соединений XVA и XVB это смещение оказывается примерно такой же величины (40 м. д.).

При окислении анти-1-метил-2-азиридинодиоксима образовывался только один изомер метилазиридинофуроксана, который при нагревании в толуоле не подвергался изомеризации. Эти выводы следуют из анализа спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$ , УФ и данных ТСХ. Анализ спектров ЯМР  $^{13}\text{C}$  продукта реакции и сравнение величин химических сдвигов со спектральными данными 3-фенил-4-азиридинофуроксана (XVA) показывают, что данное соединение имеет структуру XX; это же подтверждает и сравнение их электронных спектров (для XX  $\lambda_{\text{max}}$  252 нм).

С целью выяснения влияния фуроксанового кольца на высоту барьера инверсии атома азиридинов были определены барьеры инверсии атома азота термодинамически устойчивого изомера 3-фенил-4-азиридинофуроксана (XVA) и 3-фенил-4-(2,2-диметилазиридино)фуроксана (XIX). Температура коалесценции сигналов протонов азиридинового кольца для XVA равна  $-32^\circ$ ,  $\Delta\nu=13,8$  Гц, энергия активации  $\Delta G^*_c=12,4$  ккал/моль. В случае 2,2-дизамещенного азиридина XIX  $T^o_c=-38^\circ$ ,  $\Delta\nu=13,4$  Гц и  $\Delta G^*_c=12,0$  ккал/моль. Следовательно, в молекуле азиридинофуроксанов пирамида атома азота при комнатной температуре не является стабильной. Влияние фуроксанового кольца на пирамидальную устойчивость атома азота в азиридинофуроксанах сравнимо с влиянием фенильного кольца ( $\Delta G^*_c=11,9$  ккал/моль), которое повышает скорость инверсии атома азота благодаря делокализации его свободной электронной пары ароматическим кольцом.

Наличие азиридинового фрагмента в азиридинодиоксимовых системах предполагает возможность их превращений, связанных с реакциями расширения трехчленного цикла. С целью изучения свойств азиридинодиоксимов нами была исследована возможность превращения некоторых азиридинодиоксимов в производные 1,2,4-оксадиазина. Во всех случаях при действии минеральной кислоты на азиридинодиоксимы с последующим добавлением щелочного агента образуются соответствующие 1,2,4-оксадиазины. Реакция идет через раскрытие азиридинового цикла с последующим замыканием оксадиазинового кольца [7]. В ИК спектрах 1,2,4-оксадиазинов наблюдается полоса  $3300 \text{ см}^{-1}$  ( $\nu_{\text{NH}}$ ) и отсутствует характерная для азиридинов полоса  $\delta$   $1230$  и  $\nu$   $3060$ – $3080 \text{ см}^{-1}$ .

В спектрах ПМР соединений XIX–XXI отсутствуют сигналы протонов азиридинового кольца в области  $\delta$   $1,85$ – $2,18$  м. д. и сигналы, характеризующие оксимную группу в области  $\delta$   $10,5$ – $11,18$  м. д.



В случае 1,2-бис(2-метилазиридино)глиоксимиа IX образуются бис-1,2,4-оксадиазины XXIIIa и XXIIIb. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  продукта реакций соответствуют двум наборам спиновых систем  $A_2MXY$ . При повторной перекристаллизации соотношение компонентов в спектрах меняется. Следовательно, это два самостоятельных изомера. Многократной перекристаллизацией (из бензола) удалось их разделить. Параметры спектров ЯМР  $^1\text{H}$  для изомеров приведены в табл. 5.

Таблица 5  
Спектры ЯМР  $^1\text{H}$  изомеров бис-1,2,4-оксадиазинов в  $\text{CDCl}_3$

Изомеры	δ, м. д.					J, Гц				
	$\text{CH}_3$	$\text{NH}$	$\text{H}_M$	$\text{H}_X$	$\text{H}_Y$	$\text{CH}_3-\text{H}_M$	$\text{MX}$	$\text{MY}$	$\text{XY}$	
XXIIIa <sup>a</sup>	1,29	5,7	3,69	3,12	3,35	6,1	8,2	2,8	–11,2	
XXIIIb <sup>b</sup>	1,17	5,6	3,39	3,39	3,96	6,1	6,5	2,9	–9,7	

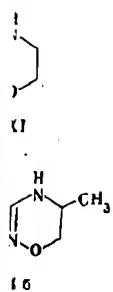
<sup>a</sup>  $^3J_{\text{NH}-\text{H}_X} = 1,1$  Гц,  $^3J_{\text{NH}-\text{H}_Y} = 2,5$  Гц, <sup>b</sup>  $^3J_{\text{NH}-\text{H}_M} = 1,9$  Гц.

На основании того факта, что в тщательно очищенных образцах в изомере XXIIIa наблюдаются КССВ между  $\text{NH}$  и  $\text{H}_X\text{H}_Y$ , а в XXIIIb — между  $\text{NH}$  и  $\text{H}_M$ , можно предположить, что изомеры различаются расположением группы  $\text{CH}_3$  в цикле — в XXIIIa последняя расположена рядом с атомом кислорода (положение 6), а в XXIIIb — рядом с атомом азота (положение 5). Такая интерпретация объясняет также меньшую величину  $J_{\text{H}_X\text{H}_Y}$  в XXIIIb по сравнению с XXIIIa. Спектры ЯМР  $^{13}\text{C}$ , снятые с неполной развязкой от протонов, подтверждают такую интерпретацию (см. экспериментальную часть).

Таким образом, при взаимодействии 1,2-бис(2-метилазиридино)глиоксимиа с минеральной кислотой, азиридиновый цикл практически одина-

овых систем с реакциями азиридино-я некоторых сех случаях с последую- ющие 1,2,4- цикла с по- К спектрах отсутствует

налы прото- ги, харак-



зуются бис- кта реакции и повторной няется. Сле- дый перекрис- сы спектров

Таблица 5

М <sub>Y</sub>	Х <sub>Y</sub>
2,8	-11,2
2,9	-9,7

ково раскрывается по обеим связям N—C. Идентичность сигналов от обоих колец в соединениях XXIIIa, b в спектрах ЯМР свидетельствует, что возможный смешанный изомер в реакции не образуется.

Сильное различие КССВ между протонами Н<sub>m</sub> и Н<sub>x</sub>, Н<sub>y</sub> в XXIIIa, b (табл. 5) указывает на неплоское строение цикла с преимущественной псевдоэкваториальной ориентацией группы CH<sub>3</sub>.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Электронные спектры сняты на спектрофотометре Specord UV-vis в гексане, ИК спектры — на приборе Specord 75-IR в нюйоле, спектры ПМР — на спектрометре Perkin—Elmer R12B (внутренний стандарт ТМС) в DMSO-D<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub>. Спектры ЯМР <sup>13</sup>C сняты на приборе WH-90 Bruker в DMSO-D<sub>6</sub>, CDCl<sub>3</sub> при частоте 22,63 МГц. Контроль состава реакционных смесей и чистоты продуктов осуществляется методом ТСХ на пластинках Silufol.

Характеристики полученных соединений приведены в табл. 2—4.

1,2-Бис(2-метилазиридино)глиоксим (IX). К раствору 7,4 г (0,13 моль) 2-метилазиридина и 13,1 г (0,13 моль) триэтиламина в 100 мл эфира прикалывают при 0—5° и перемешивании раствор 7,9 г (0,05 моль) дихлорглиоксина в 100 мл эфира. Выдерживают при этой температуре 1 ч. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают и продукт реакции перекристаллизовывают из этилацетата.

Аналогично получен азиридиноглиоксим IV.

1-Фенил-2-азиридиноглиоксим (III). К эфирному раствору 0,78 мл (0,014 моль) этиленимина прикалывают 2,4 г (0,012 моль)  $\alpha$ -хлор-2-фенилглиоксина в эфире. Выдерживают при этой температуре 30 мин и затем при комнатной 1 ч—1 ч 30 мин. Осадок отфильтровывают, фильтрат упаривают и продукт реакции промывают водой.

Аналогичным образом были получены азиридиноглиоксими I, II, V, VIII, X. В случае соединений XI и XII в качестве исходного оксима использовался хлорангидрид этоксикарбонилглиоксимовой кислоты.

1-Метил-2-(2-карбамоилазиридино)глиоксим (VI). К раствору 1,52 г (0,015 моль) триэтиламина и 0,86 г (0,01 моль) амида азиридинкарбоновой кислоты в смеси 100 мл метанола и 20 мл динэтилового эфира при температуре от -2 до +2° прикалывают эфирный раствор 1,37 г (0,01 моль) 1-метил-2-хлорглиоксина. Выдерживают 1 ч при этой температуре. Осадок отфильтровывают, упаривают фильтрат, остаток промывают ацетоном и ацетоновым раствором упаривают. Продукт разделяют с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем (хлороформ—динзопропиленовый эфир, 4 : 1). Получают соединение VI (табл. 2) и диоксим XIV в виде масла, которое закристаллизовывается при добавлении толуола (2 : 1). ИК спектр: 1629 (фуроксан), 933 (N—O), 1650 см<sup>-1</sup> (C=N). Спектр ПМР: δ 1,87 (3H, с, CH<sub>3</sub>), 12,09 (1H, с, OH), 12,31 (1H, с, OH), 2,09 м. д. (3H, с, CH<sub>3</sub>).

Аналогичным образом получают глиоксими VII и XIII.

Окисление анти-фенилазириноглиоксими (III). К раствору 2,05 г (0,01 моль) азиридиноглиоксими III в 16,4 мл 10% водного аммиака и 16 мл воды при 15° прикалывают раствор 14 г феррицианида калия в 50 мл воды. Выдерживают 3 ч. Осадок отфильтровывают, промывают водой и перекристаллизовывают из спирта и воды. Продукт, представляющий собой смесь изомеров XV<sub>a</sub> и XV<sub>b</sub>, разделяют с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем (хлороформ—динзопропиленовый эфир—этиловый спирт, 3 : 1 : 0,2). Получают 0,66 г XV<sub>a</sub> и 0,22 г XV<sub>b</sub>.

Подобную смесь давало окисление амфи-1-фенил-2-азириноглиоксими.

Аналогичным образом получены азиридинофуроксаны XV—XVIII, XX.

3-Этоксикарбонил-1,2,4-оксадиазин (XXII). К раствору 0,79 г (0,005 моль) оксими XII в 100 мл ацетона прикалывают при перемешивании 2 мл соляной кислоты в 5 мл ацетона при 0—5° в течение 0,5 ч. Оставляют на 24 ч при комнатной температуре. Упаривают ацетон, добавляют воду и нейтрализуют раствор содой или щелочью. Экстрагируют эфиром, эфирный экстракт сушат безводным сернокислым натрием и упаривают. Получают 0,8 г соединения XXII.

Аналогичным образом получают оксадиазины XXI и XXIII. Бис-1,2,4-оксадиазин XXIII выделяют из смеси с помощью ТСХ на пластинках с силикагелем (гексан—эфир, 1:3). Оксадиазин XXI — ИК спектр: 1620 (C=N), 1645 (C=N—OH), 3350 см<sup>-1</sup> (NH); спектр ПМР, δ: 3,59 (т, 2H, CH<sub>2</sub>O), 3,38 (т, 2H, CH<sub>2</sub>), 7,42 (м, 5H, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>), 11,73 м. д. (с, 1H, N—OH). Оксадиазин XXII — ИК спектр: 1610 (C=N), 3350 см<sup>-1</sup> (NH); спектр ПМР, δ: 1,25 (т, 3H, CH<sub>3</sub>), 4,11 (кв, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,22 (т, 2H, CH<sub>2</sub>), 3,58 м. д. (т, 2H, CH<sub>2</sub>O). Оксадиазин XXIII<sub>а, б</sub> — ИК спектр: 1620 см<sup>-1</sup> (C=N). XXIII<sub>а</sub> — спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ: 144,9\* (с, C=N), 69,4 (д, O—C), 44,1 (т, CH), 17,9 м. д. (кв, CH<sub>3</sub>); XXIII<sub>б</sub> — спектр ЯМР <sup>13</sup>C, δ: 144,7 (с, C=N), 68,2 (т, O—C), 44,9 (д, CH), 16,9 м. д. (кв, CH<sub>3</sub>).

УД.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Grundmann Ch., Grünanger P. *The Nitrile Oxides*. Berlin, Springer Verlag, 1971.
2. Walstra P., Trompen W., Hackmann J. *Rec. trav. chim.*, 1968, vol. 87, p. 452.
3. Gagneux R., Meier R. *Helv. Chim. Acta*, 1970, vol. 53, p. 219.
4. Anet F. A., Yavari J. *Org. Magn. Reson.*, 1976, vol. 8, p. 158.
5. Stefanak L., Witanski M., Webb G. A. *Bull. Acad. Pol. Sci., Ser. Sci. Chim.*, 1978, vol. 26, p. 281.
6. Bird C. W. *Tetrah. Lett.*, 1976, N 9, p. 1703.
7. Rajagopalan P., Talati C. N. *J. Amer. Chem. Soc.*, 1966, vol. 88, p. 50.
8. Пешкова В. М., Савостина В. М., Иванова Е. К. *Оксимы. М.*: Наука, 1977.
9. Липиньш Э. Э., Еремеев А. В., Тихомиров Д. А., Элькинсон Р. С. *ХГС*, 1978, № 3, с. 338.

Институт органического синтеза  
АН Латвийской ССР, Рига 226006

Поступило 19 V 1980  
После переработки 17 VII 1981

не  
ал.  
[3]  
зат  
гр.  
Щ

О  
т  
р  
с  
и  
в  
в  
р  
о  
д

м  
л

④ Kul'netich, H.G.  
④ Baum, E.  
④ Goldovskaya, T.E.

\* Мультиплетность указана в условиях офф-резонанса.

④ Krasnodar Politekh. Inst.  
④ Krasnodar  
④ SU ④ 350006